

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031457 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/6568

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10798

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2002 (26.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 48 712.6 2. Oktober 2001 (02.10.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAVA, Xavier
[FR/DE]; N3, 3, 68161 Mannheim (DE). SLANY,
Michael [DE/DE]; Römerstrasse 12, 67281 Kirchheim
(DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10,
67157 Wachenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DIPHOSPHINE

(54) Bezeichnung: DIPHOSPHIN

(57) Abstract: The invention relates to diphosphine of formula $R^1>P-(CH)_n-PR^2R^3$ wherein R^1 is a bivalent radical which together with the phosphorous atom to which it is linked represents an unsubstituted or substituted 2-phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-group or a derivative thereof, wherein one or several carbon atoms are replaced by heteroatoms, R^2 , R^3 independently represent a monovalent radical having 1 - 20 atoms or a joint bivalent radical having 2 - 20 atoms, n is 4 or 5, and the mixtures thereof as a suitable carboxylation system containing palladium or a palladium compound and said type of diphosphin. The invention also relates to a method for the carbonylation of a conjugated diene in the presence of said system.

(57) Zusammenfassung: Diphosphin der Formel $R^1>P-(CH)_n-PR^2R^3$ wobei R^1 ein bivalentes Radikal ist, das zusammen mit dem Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, eine unsubstituierte oder substituierte 2-phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe oder ein Derivat hiervon darstellt, in dem eines oder mehrere der Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind, R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein einwertiges Radikal mit 1 bis 20 Atomen oder ein gemeinsames zweiwertiges Radikal mit 2 bis 20 Atomen, n 4 oder 5 sind, und deren Gemische als Carbonylierungskatalysator geeignetes System, enthaltend Palladium oder eine Palladiumverbindung und ein solches Diphosphin, sowie Verfahren zur Carbonylierung eines konjugierten Diens in Gegenwart eines solchen Systems.

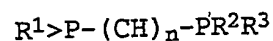
WO 03/031457 A1

Diphosphin

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Diphosphin der Formel



10 wobei

R^1 ein bivalentes Radikal ist, das zusammen mit dem Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, eine unsubstituierte oder substituierte 2-phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe oder ein Derivat
15 hiervon darstellt, in dem eines oder mehrere der Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind,

R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein einwertiges Radikal mit 1 bis 20
20 Atomen oder ein gemeinsames zweiwertiges Radikal mit 2 bis 20
20 Atomen,

n 4 oder 5 sind

und deren Gemische.

25

Ferner betrifft sie ein als Carbonylierungskatalysator geeignetes System, enthaltend Palladium oder eine Palladiumverbindung und ein solches Diphosphin, sowie ein Verfahren zur Carbonylierung eines konjugierten Diens in Gegenwart eines solchen Systems.

30

Alkencarbonsäuren und deren Derivate stellen wichtige Zwischenstufen in der organischen Synthese, beispielsweise von Wirkstoffen und Polymeren, dar. So kann beispielsweise Pentensäure oder deren Derivate, wie Ester, durch weitere Funktionalisierung zu
35 Adipinsäurederivaten oder 6-Aminocaprinsäurederivaten umgesetzt werden. Adipinsäure und 6-Aminocaprinsäure stellen wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, insbesondere Polyamide, dar.

40 Verfahren zur Herstellung von Alkencarbonsäurederivaten durch Carbonylierung von konjugierten Dienen in Anwesenheit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in flüssiger Phase in Gegenwart eines als Carbonylierungskatalysator geeigneten Systems enthaltend eine Palladiumverbindung und einen multidentat-organischen Phosphorliganden sind bekannt, beispielsweise aus EP 273
45 489 A1 oder EP 495 547 A2.

2

Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß sich Palladium als Metall abscheidet und damit dem katalytisch aktiven System entzogen wird. Zudem kann das metallische Palladium nur in technisch aufwendiger Weise aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden.

5

Aus WO 98/42717 ist bekannt, daß bei der Carbonylierung von Olefinen in Gegenwart von als Katalysator geeigneten Systemen enthaltend Palladium oder eine Palladiumverbindung und einen multidentat-organischen Phosphorliganden die Aktivität erhöht werden

- 10 kann, indem man als multidentat-organischen Phosphorliganden ein Diphosphin der Formel $R^1>P-R^2-PR^3R^4$, in der R^1 für eine unsubstituierte oder substituierte 2-phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe, R^2 für ein Brückengruppe, R^3 , R^4 unabhängig voneinander für ein einwertiges Radikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder
- 15 ein gemeinsames zweiwertiges Radikal mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, einsetzt. Konkret genannt ist als R^2 nur die 1,2-Ethan- und 1,3-Propan-Gruppe. Solche Diphosphine scheinen gemäß den in WO 98/42717 genannten Beispielen im Falle der Carbonylierung von Ethylen, Propen, α -C14-Olefinen und Methyl-3-pen-
- 20 tenoat zu hohen Aktivitäten oder Selektivitäten zu führen. Wendet man aber solche Systeme auf konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, an, so ist die Selektivität drastisch schlechter als in der bereits o.g. EP 273 489 A1.

- 25 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein als Carbonylierungskatalysator geeigneten Systems enthaltend eine Palladiumverbindung und einen multidentat-organischen Phosphorliganden bereitzustellen, das die Carbonylierung eines konjugierten Diens in Anwesenheit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in
- 30 flüssiger Phase in guten Ausbeuten, hohen Selektivitäten und reduzierte Palladium-Abscheidung auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

- Demgemäß wurde das eingangs definierte Diphosphin, ein als Carbonylierungskatalysator geeignetes System, enthaltend Palladium
- 35 oder eine Palladiumverbindung und ein solches Diphosphin, sowie ein Verfahren zur Carbonylierung eines konjugierten Diens in Gegenwart eines solchen Systems gefunden.

- 40 Erfindungsgemäß stellt R^1 ein bivalentes Radikal, das zusammen mit dem Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, eine 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe oder ein Derivat hiervon dar, in dem eines oder mehrere der Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind. Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung
- 45 sei darauf verwiesen, daß Tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan der syste-

3

matistische Name für eine Verbindung ist, die allgemein als "Adamantan" bekannt ist.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann R¹ zusammen mit dem
5 Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, eine unsubstituierte 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe darstellen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann R¹ zusammen mit dem Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, eine substituierte,
10 vorzugsweise in einer oder mehreren der Position 1, 3, 5 oder 7 durch ein einwertiges Radikal R⁴ substituierte, 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe darstellen. Als R⁴ kommt vorteilhaft ein Radikal mit 1 bis 20 Atomen in Betracht, wie Methyl, Trifluormethyl, Ethoxy, Phenyl oder 4-Dodecylphenyl in Betracht.
15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann jede der Positionen 1, 3, 5 und 7 substituiert sein durch, vorzugsweise gleiche, Radikale R⁴.

Vorteilhaft können im Gerüst von R¹ eines oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sein, insbesondere durch
20 Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise in der Position 6, 9 und 10.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als R¹ zusammen mit dem
25 Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, die 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxodamantyl-Gruppe in Betracht.

Erfindungsgemäß kann jede der Gruppen R² und R³ unabhängig voneinander ein einwertiges Radikal mit 1 bis 20 Atomen darstellen, wie
30 Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclohexyl, wie Aryl, beispielsweise Phenyl, o,o-di(t-butoxy)phenyl, wie Heteroaryl, beispielsweise Pyridyl, wie unsubstituierte oder substituierte Heterohydrocar-
35 byl, beispielsweise Trimethylsilyl, oder wie Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy.

Ebenso können R² und R³ ein gemeinsames zweiwertiges Radikal mit 2
40 bis 20 Atomen bilden, wie 1,5-Pentyl, 1,6-Hexyl, 1,3-Cyclooctyl, 1,4-Cyclooctyl. Bevorzugt können R² und R³ zusammen mit dem Phosphor-Atom, mit dem sie verknüpft sind, gemeinsam eine 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe bilden mit den bereits für R¹ beschriebenen Ausführungsformen. In einer besonders
45 bevorzugten Ausführungsform bilden R² und R³ gemeinsam eine mit R¹ identische Gruppe.

Erfindungsgemäß ist n gleich 4 oder 5.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist n gleich 4.

5 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist n gleich 5.

Besonders bevorzugte Diphosphine sind solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan, 1,4-P,P'-
 10 di-perfluoro-(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan, 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra(trifluormethyl)-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan, vorzugsweise 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan.

15

Besonders bevorzugte Diphosphine sind solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan, 1,5-P,P'-di-perfluoro-(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trio-
 20 xatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan, 1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra(trifluormethyl)-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan, vorzugsweise 1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan.

25

Die Herstellung kann ähnlich der in WO 98/42717, beispielsweise für 1,2-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-ethan oder 1,3-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-
 30 propan, beschriebenen Verfahren erfolgen. So kann beispielsweise 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan durch Umsetzung von 2,4-Pentandion mit 1,4-Diphosphinobutan oder beispielsweise 1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo-
 35 [3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan durch Umsetzung von 2,4-Pentandion mit 1,5-Diphosphinopentan erhalten werden. Asymmetrische Diphosphine können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein 1,4-Diphosphino-butan oder 1,5-Diphosphinopentan mit einer primären und einer tertiären Phosphino-Gruppe einsetzt. Alternativ
 40 können sie hergestellt werden durch Umsetzung eines sekundären 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan mit einem anderen sekundären Monophosphin oder nach anderen bekannten Verfahren.

Substituierte Diphosphine können beispielsweise hergestellt werden, indem man substituierte 2,4-Pentandione, wie Per-

45 fluor-2,4-pentandion oder 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion,

5

in der Reaktion mit 1,4-Diphosphinobutan oder 1,5-Diphosphinopentan einsetzt.

Erfindungsgemäß enthält das als Carbonylierungskatalysator geeignete System

(I) Palladium oder eine Palladiumverbindung und

(II) eines der bereits beschriebenen Diphosphine.

10

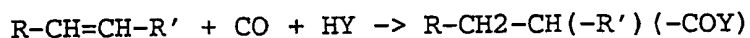
Dabei kann als Komponente (II) ein bestimmtes erfindungsgemäßes Diphosphin oder ein Gemisch solcher Diphosphine eingesetzt werden.

15 Ebenso ist es möglich, ein bestimmtes erfindungsgemäßes Diphosphin mit einem anderen Diphosphin oder einem Gemisch solcher anderer Diphosphine, oder ein Gemisch der erfindungsgemäßen Diphosphine mit einem anderen Diphosphin oder einem Gemisch solcher anderer Diphosphine eingesetzt werden.

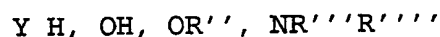
20

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird der Begriff "Diphosphin" für ein bestimmtes Diphosphin oder ein Gemisch von Diphosphinen gemeinsam verwendet.

25 Das erfindungsgemäße System kann als Carbonylierungskatalysator eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in EP 273 489 A1, EP 495 547 A2 oder WO 98/42717 beschrieben sind, insbesondere in den verschiedenen Reaktionen, in denen Kohlenmonoxid an eine ungesättigte Verbindung, vorzugsweise eine olefinische Doppelbindung, addiert wird. Solche Reaktionen können schematisch dargestellt werden gemäß



35 mit



R, R', R'', R''', R'''' organischer Rest

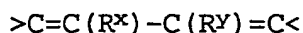
40

Das erfindungsgemäße System kann demnach eingesetzt werden beispielsweise in Hydroformylierungs-Reaktionen, Hydrocarboxylierungs-Reaktionen, Hydroesterifizierungs-Reaktionen, Hydroamidierungs-Reaktionen. Als besonders vorteilhaft hat sich das

45 erfindungsgemäße System in Hydrocarboxylierungs-Reaktionen und Hydroesterifizierungs-Reaktionen erwiesen.

6

Als ungesättigte Verbindung kommen vorteilhaft konjugierte Diene in Betracht, also organische Verbindungen, die die Struktur



5

mit R^X , R^Y einwertiges Radikal

beeinhalten, insbesondere nicht-cyclische Verbindungen, wie 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 10 2,4-Hexadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, vorzugsweise 1,3-Butadien.

In den ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise konjugierten Dienen können ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Atome, 15 wie Halogenatome, oder Gruppen von Atomen, wie Hydroxyl-Gruppen, Cyano-Gruppen, Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen, Amino-Gruppen, wie Dimethylamino- oder Diethylamino-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Ester-Gruppen substituiert sein.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können durch Hydrocarboxylierung solcher konjugierte Diene Alkencarbonsäuren erhalten werden, beispielsweise aus 1,3-Butadien Pentensäure, wie cis-2-Pentensäure, trans-2-Pentensäure, cis-3-Pentensäure, trans-3-Pentensäure, 4 Pentensäure.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können durch Hydroesterifizierung solcher konjugierte Diene Alkencarbonsäure-ester erhalten werden, beispielsweise aus 1,3-Butadien Pentensäureester, wie cis-2-Pentensäureester, trans-2-Pentensäureester, 30 cis-3-Pentensäureester, trans-3-Pentensäureester, 4-Pentensäureester.

In solchen Carbonylierungsreaktionen können weitere Komponenten, wie Koreaktanten oder flüssige Verdünnungsmittel eingesetzt werden. 35 Ebenso können Anionen als Gegenion zu dem eingesetzten Palladiumkation im Falle von Palladiumverbindungen eingesetzt werden. Beispiele hierzu umfassen Anionen, die die konjugierte Base einer Säure mit einem pK_a -Wert, gemessen in Wasser bei 18°C, kleiner als 6, vorzugsweise kleiner als 4 sind. Solche Anionen koordinieren nicht oder nur gering Palladium, d.h. daß keine oder nur 40 eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem Palladiumkation bestehen. Katalysatoren, die ein solches Anion enthalten, zeigen im allgemeinen eine gute Aktivität.

45 Geeignete Anionen umfassen Anionen, die sich ableiten von Brönstedt-Säuren, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure, vorzugsweise von Carbonsäuren, halogenierten Carbonsäuren oder Sulfonsäuren,

wie Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Bevorzugt sind Anionen, die sich von Carbonsäuren ableiten, 2,6-Dichlorbenzoesäure, 2,6-Dimethoxybenzoesäure und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure.

5

Ebenso können komplexe Anionen eingesetzt werden, beispielsweise solche Anionen, die als Kombination einer Lewis-Säure, wie BF_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, AlCl_3 , SnF_2 , $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, SnCl_2 oder GeCl_2 , mit einer Protonsäure, vorzugsweise einer solchen mit einem pK_a -Wert von
10 weniger als 5, wie einer Sulfonsäure, wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, oder einer Halogenwasserstoffsäure, wie HF , HCl , oder einer Kombination einer Lewis-Säure mit einem Alkohol. Beispiele solcher Komplex-Anionen sind BF_4^- , SnCl_3^- , $[\text{SnCl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ und PF_6^- .

15 Die Carbonylierungen können vorteilhaft bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 180°C durchgeführt werden. Der Druck kann in weiten Bereichen variieren. Vorteilhaft kann der Druck in einem Bereich von 1 bis 200 bar, insbesondere im Bereich von 5 bis 90 bar, liegen. Dabei kommt insbesondere ein
20 solcher Druck in Betracht, daß die Carbonylierung vorteilhaft in flüssiger Phase stattfindet.

Kohlenmonoxid kann vorteilhaft im molaren Überschuß gegenüber "HY" eingesetzt werden.

25

Die Verbindung "HY" kann vorteilhaft im molaren Verhältnis gegenüber der ungesättigten Verbindung im Bereich von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise im Bereich von 5:1 bis 1:5, insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:2 eingesetzt werden.

30

Die Menge an Katalysator ist an sich nicht kritisch und kann in einem weiten Bereich variiert werden. Im allgemeinen hat sich eine Menge im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-7} bis 10^{-2} mol Atom Palladium pro mol ungesättigte Verbindung als vorteil-

35 haft erwiesen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Systems kann die molare Menge an Komponente (II) im allgemeinen etwas höher sein als die molare Menge an Palladium oder Palladium-Kation.

40

Als besonders vorteilhaft hat sich ein molares Verhältnis von Ligand zu Palladium im Bereich von 0,5 bis 10 erwiesen.

Im Falle von besonders aktiven Systemen kommt ein äquimolarer
45 Einsatz von Diphosphin und Palladium in Betracht.

8

Vorteilhaft kann das molare Verhältnis von Ligand zu Palladium im Bereich von 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2, liegen.

Im Falle der Gegenwart von Sauerstoff kann eine geringfügig höhere Menge vorteilhaft sein.

- Die Menge an Anionenquelle kann vorteilhaft im Bereich von 0,5 bis 200, vorzugsweise 1 bis 80 mol, pro mol Palladium liegen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können Ausgangsmaterial und
- 10 Produkt der Carbonylierungsreaktion als flüssiges Verdünnungsmittel wirken. In einem solchen Fall kann der Einsatz eines weiteren flüssigen Verdünnungsmittel entbehrlich sein. Vorteilhaft kommt der Einsatz eines weiteren flüssigen Verdünnungsmittels in Betracht, wie eines Kohlenwasserstoffs, beispielsweise eines
- 15 Alkans, wie eines verzweigten oder unverzweigten Alkans, oder eines Ethers, wie 2,5,8-Trioxanonan (Diglyme), Diethylether, Diphenylether oder Anisol, Sulfons, wie Sulfolan, oder eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, wie Toluol.
- 20 Geeignete Koreaktanten bei der Carbonylierung umfassen Verbindungen enthaltend ein nukleophiles Zentrum und ein bewegliches Wasserstoffatom.

- Als bevorzugte nukleophile Verbindungen kommen molekularer Wasserstoff, Wasser, Alkohole, wie Monoalkohole, beispielsweise Me-
- 25 thanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, 1-n-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, i-Butanol, wie Polyalkohole, beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Thiole, primäre und sekundäre Amine, Polyamine, Amide und Poly-
- 30 amide, wie Diethylamin, N,N-Dimethylethyldiamin, aromatische Alkohole, Carbonsäure, wie Essigsäure, Pivalinsäure und Propionsäure, insbesondere molekularer Wasserstoff, Monoalkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkohole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Monoalkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoff-
- 35 atomen, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, 1-n-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, i-Butanol, in Betracht.

- Der Einsatz solcher Monoalkohole ermöglicht die Herstellung von wertvollen Zwischenprodukten, wie cis-2-Pentensäuremethylester,
- 40 trans-2-Pentensäuremethylester, cis-3-Pentensäuremethylester, trans-3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester. Diese Zwischenprodukte können beispielsweise wie bereits eingangs erwähnt bei der Herstellung von Polymeren, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 66, eingesetzt werden.

Eine andere Gruppe bevorzugter Koreaktanten umfaßt die Alkylphenole, wobei eine oder mehrere der mit dem Phenol-Teil verknüpften Alkyl-Gruppen vorzugsweise bis zu 30, bevorzugt 6 bis 22, Kohlenstoffatome enthält. Die beschriebene Carbonylierung führt in diesem Fall zu Alkylphenylestern, die Anwendung finden können als synthetische Schmiermittel, beispielsweise in industriellen Anwendungen oder im Automobil-Bereich.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

15

In einen 270 ml Autoklave mit Magnetührer wurden 107 g Diphenylether, 20 ml Methanol, 20 ml Butadien, 0.5 mmol Palladiumacetat, 1 mmol 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan und 30 mmol 2,4,6-Trimethylbenzoesäure unter Stickstoff-Atmosphäre eingefüllt. Der Autoklav wurde verschlossen und nach Aufpressen von 40 bar Kohlenmonoxid auf 150 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde der Druck durch Nachpressen von Kohlenmonoxid 10 Stunden lang konstant gehalten. Nach der Abkühlung und der Entspannung des Autoklaven wurde die Reaktionslösung herausgezogen. Es handelt sich um eine klare gelbe Lösung ohne Palladium-Niederschlag. Der Umsatz und die Selektivität zu den verschiedenen Produkten werden durch eine GC-Analyse der Lösung gemessen.

Der Umsatz an Butadien betrug 82 %, die Selektivität zu Pentensäuremethylester 80.5 %.

Vergleichsbeispiel A

Beispiel 1 wurde mit 1 mmol 1,3-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-propan anstatt 1 mmol 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan wiederholt. Die Reaktionslösung war klar gelb ohne Palladium-Niederschlag.

40

Der Umsatz an Butadien betrug 81 %, die Selektivität zu Pentensäuremethylester 22.8 %.

45

Vergleichsbeispiel B

Beispiel 1 wurde mit 1 mmol 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan an-
statt 1 mmol 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-
5 trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan wiederholt. Nach der Re-
aktion enthielt das Reaktionsgemisch einen schwarzen Palladium-
Niederschlag. Der Umsatz an Butadien betrug 97 %, die
Selektivität zu Pentensäuremethylester 68.8 %.

10 Vergleichsbeispiel C

Beispiel 1 wurde mit 1 mmol 1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)-ethan
anstatt 1 mmol 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-
trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan und mit 5 mmol
15 2,4,6-Trimethylbenzoesäure anstatt 30 mmol wiederholt. Die Reak-
tionslösung war nach der Reaktion klar gelb ohne Palladium-Nier-
derschlag.

Der Umsatz an Butadien) betrug 55 %, die Selektivität zu Penten-
20 säuremethylester 8.9 %.

Vergleichsbeispiel D

Beispiel 1 wurde mit 1 mmol 1,3-Bis(1,5-cyclooctylenphosp-
25 hino)propan anstatt 1 mmol 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra-
methyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan wieder-
holt. Nach der Reaktion enthielt das Reaktionsgemisch einen
schwarzen Palladium-Niederschlag.

30 Der Umsatz an Butadien betrug 73 %, die Selektivität zu Penten-
säuremethylester 64.5 %.

35

40

45

Patentansprüche

1. Diphosphin der Formel
 5
$$R^1 > P - (CH)_n - PR^2R^3$$
 wobei
 10 R^1 ein bivalentes Radikal ist, das zusammen mit dem Phosphor-Atom, mit dem es verknüpft ist, eine unsubstituierte oder substituierte 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl-Gruppe oder ein Derivat hiervon darstellt, in dem eines oder mehrere der Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind,
 15 R^2, R^3 unabhängig voneinander ein einwertiges Radikal mit 1 bis 20 Atomen oder ein gemeinsames zweiwertiges Radikal mit 2 bis 20 Atomen,
 20 n 4 oder 5 sind,
 und deren Gemische.
2. Diphosphin nach Anspruch 1, wobei R^1 in einer oder mehreren
 25 der Positionen 1, 3, 5 oder 7 durch ein einwertiges Radikal R^4 mit 1 bis 20 Atomen substituiert ist.
3. Diphosphin nach Anspruch 2, wobei R^4 ein Radikal ausgewählt
 30 aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Trifluormethyl, Ethoxy, Phenyl und 4-Dodecylphenyl ist.
4. Diphosphin nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei R^1 in jeder der
 35 Positionen 1, 3, 5, und 7 substituiert ist durch, vorzugsweise gleiche, Radikale R^4 .
5. Diphosphin nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei R^1 Sauerstoff
 oder Schwefel im Gerüst trägt, vorzugsweise in der Position
 6, 9 und 10.
- 40 6. Diphosphin nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei R^1 eine
 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxoadamantyl-Gruppe
 ist.
7. Diphosphin nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei R^2 und R^3 zusam-
 45 men eine Gruppe R^1 gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, vorzugsweise
 eine mit R^1 identische Gruppe, darstellen.

12

8. Diphosphin nach den Ansprüchen 1 bis 7 mit n gleich 4.
9. Diphosphin nach den Ansprüchen 1 bis 7 mit n gleich 5.
- 5 10. Diphosphin nach Anspruch 1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan,
1,4-P,P'-di-perfluoro-(2-phospha-1,3,5,7-tetra-
10 methyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan,
1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra(trifluoromethyl)-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan,
vorzugsweise 1,4-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra-
methyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-butan.
- 15 11. Diphosphin nach Anspruch 1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan,
1,5-P,P'-di-perfluoro-(2-phospha-1,3,5,7-tetra-
20 methyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan,
1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra(trifluoromethyl)-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan,
vorzugsweise 1,5-P,P'-di(2-phospha-1,3,5,7-tetra-
25 methyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)-pentan.
12. Als Carbonylierungskatalysator geeignetes System enthaltend
(I) Palladium oder eine Palladiumverbindung und
30 (II) ein Diphosphin gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.
13. Verfahren zur Herstellung einer Alkencarbonsäure oder eines ihrer Derivate durch Carbonylierung eines konjugierten Diens in Anwesenheit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in
35 flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung in Gegenwart eines als Carbonylierungskatalysator geeigneten Systems aus
(I) Palladium oder einer Palladiumverbindung
40 (II) einem Diphosphin gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 durchführt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man als konjugiertes Dien 1,3-Butadien einsetzt unter Erhalt von Pentensäure oder eines
45 ihrer Derivate, vorzugsweise von Pentensäureester.

International Application No

PCT/EP 02/10798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F9/6568 C07F9/6571 B01J31/24 C07C67/38 C07C69/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 42717 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 1 October 1998 (1998-10-01) cited in the application the whole document ---	1-14
Y	EP 0 273 489 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 6 July 1988 (1988-07-06) cited in the application the whole document --- -/---	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2003

Date of mailing of the international search report

22/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10798

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GEE V ET AL: "BIS(PHOSPHA-ADAMANTYL)ALKANES: A NEW CLASS OF VERY BULKY DIPHOSPHINES" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, no. 10, 1999, pages 901-902, XP001010653 ISSN: 1359-7345 the whole document	1-14
Y	PUGH R.I. ET AL: "Tandem isomerisation-carbonylation catalysis: highly active palladium(II) catalysts for the selective methoxycarbonylation of internal alkenes to linear esters" CHEMICAL COMMUNICATIONS., no. 16, - 21 August 2001 (2001-08-21) pages 1476-1477, XP002226559 ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY., GB ISSN: 1359-7345 the whole document	1-14
P,Y	WO 01 87899 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 22 November 2001 (2001-11-22) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10798

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9842717	A	01-10-1998	AU 7428498 A	20-10-1998
			DE 69805789 D1	11-07-2002
			DE 69805789 T2	02-01-2003
			WO 9842717 A1	01-10-1998
			EP 0971940 A1	19-01-2000
			JP 2001520659 T	30-10-2001
			US 6156934 A	05-12-2000
			ZA 9802476 A	23-03-1998
EP 273489	A	06-07-1988	AT 65489 T	15-08-1991
			AU 597451 B2	31-05-1990
			AU 8220187 A	16-06-1988
			CA 1292475 A1	26-11-1991
			CN 87107325 A ,B	22-06-1988
			DE 3771686 D1	29-08-1991
			EP 0273489 A2	06-07-1988
			JP 2867137 B2	08-03-1999
			JP 63156745 A	29-06-1988
			KR 9601890 B1	06-02-1996
			US 5028734 A	02-07-1991
WO 0187899	A	22-11-2001	AU 7404601 A	26-11-2001
			WO 0187899 A1	22-11-2001
			US 2002016484 A1	07-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10798

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/6568 C07F9/6571 B01J31/24 C07C67/38 C07C69/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 42717 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
Y	EP 0 273 489 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 6. Juli 1988 (1988-07-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GEE V ET AL: "BIS(PHOSPHA-ADAMANTYL)ALKANES: A NEW CLASS OF VERY BULKY DIPHOSPHINES" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, Nr. 10, 1999, Seiten 901-902, XP001010653 ISSN: 1359-7345 das ganze Dokument ---	1-14
Y	PUGH R.I. ET AL: "Tandem isomerisation-carbonalation catalysis: highly active palladium(II) catalysts for the selective methoxycarbonylation of internal alkenes to linear esters" CHEMICAL COMMUNICATIONS., Nr. 16, - 21. August 2001 (2001-08-21) Seiten 1476-1477, XP002226559 ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY., GB ISSN: 1359-7345 das ganze Dokument ---	1-14
P,Y	WO 01 87899 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 22. November 2001 (2001-11-22) das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9842717 A	01-10-1998	AU 7428498 A	20-10-1998
		DE 69805789 D1	11-07-2002
		DE 69805789 T2	02-01-2003
		WO 9842717 A1	01-10-1998
		EP 0971940 A1	19-01-2000
		JP 2001520659 T	30-10-2001
		US 6156934 A	05-12-2000
		ZA 9802476 A	23-03-1998
EP 273489 A	06-07-1988	AT 65489 T	15-08-1991
		AU 597451 B2	31-05-1990
		AU 8220187 A	16-06-1988
		CA 1292475 A1	26-11-1991
		CN 87107325 A ,B	22-06-1988
		DE 3771686 D1	29-08-1991
		EP 0273489 A2	06-07-1988
		JP 2867137 B2	08-03-1999
		JP 63156745 A	29-06-1988
		KR 9601890 B1	06-02-1996
WO 0187899 A	22-11-2001	AU 7404601 A	26-11-2001
		WO 0187899 A1	22-11-2001
		US 2002016484 A1	07-02-2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)